

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. November 2009 (19.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/138109 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 20/34 (2006.01) *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01) *C01B 31/08* (2006.01)
B01J 8/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/003908

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2008 (15.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **GROCHOWSKI, Horst** [DE/DE]; Lindner-
strasse 163, 46149 Oberhausen (DE).

(74) Anwalt: **GROSSE SCHUMACHER KNAUER VON
HIRSCHHAUSEN**; Patent- und Rechtsanwälte, Früh-
lingstrasse 43A, 45133 Essen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)*

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR REGENERATING BULK MATERIAL THAT IS LOADED BY ADSORPTION
AND/OR ABSORPTION

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM THERMISCHEN REGENERIEREN VON ADSORPTIV
UND/ODER ABSORPTIV BELADENEN SCHÜTTGÜTERN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for thermally regenerating bulk material that is loaded by absorption and/or adsorption, whereby the bulk material substantially flows through a multi-stage closed regeneration reactor from the top to the bottom in such a manner that the bulk material is introduced into the regeneration reactor, is guided in a heating stage through indirectly heated regeneration conduits while being heated, is optionally guided through a main or supplementary degassing stage, is guided in a cooling stage through indirectly cooled cooling conduits while being cooled and is then withdrawn from the regeneration reactor, at least one contact gas being used to indirectly heat and/or cool the bulk material, said contact gas flowing through the regeneration conduits filled with the bulk material and/or through the cooling conduits filled with the bulk material in the interior of the conduit.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zum thermischen Regenerieren von ab-/adsorptiv beladenen Schüttgütern, bei dem das Schüttgut einen mehrstufigen geschlossenen Regenerationsreaktor von oben nach unten derart durchwandert, so dass das Schüttgut in den Regenerationsreaktor eingeschleust wird, in einer Aufheizstufe durch indirekt beheizte Regenerationsrohre unter Aufheizen geführt wird, ggf. durch eine Haupt- oder Nachentgasungsstufe geführt wird, in einer Abkühlstufe durch indirekt gekühlte Kühlrohre unter Abkühlen geführt wird und nachfolgend aus dem Regenerationsreaktor ausgeschleust wird, bei dem zusätzlich zur indirekten Aufheizung und/oder Kühlung des Schüttgutes mindest ein Kontaktgas verwendet wird, das die mit Schüttgut befüllten Regenerationsrohre und/oder die mit Schüttgut befüllten Kühlrohre im Rohrinnen durchströmt.

WO 2009/138109 A1

Verfahren und Vorrichtung zum thermischen Regenerieren von adsorptiv und/oder absorptiv beladenen Schüttgütern

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum thermischen Regenerieren von adsorptiv und/oder absorptiv beladenen Schüttgütern gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1
5 sowie eine Vorrichtung zum thermischen Regenerieren von adsorptiv und/oder absorptiv beladenen Schüttgütern gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 10. Dementsprechend wird das zu regenerierende Schüttgut in der Weise durch einen mehrstufigen Regenerationsreaktor geführt, dass das Schüttgut zunächst in den Regenerationsreaktor eingeschleust und dort in einer Aufheizstufe durch indirekt beheizte, in Serie angeordnete Regenerationsrohre unter Aufheizung und Entgasung geleitet wird sowie, ggf.
10 nach Durchwandern einer Nachentgasungsstufe, nachfolgend in einer Abkühlstufe durch indirekt gekühlte, in Serie angeordnete Kühlrohre unter Abkühlung weiter geleitet und schließlich aus dem Regenerationsreaktor wieder ausgeschleust wird. Es handelt sich mithin um einen zumindest zweistufigen Reaktor mit jeweils außen beheizten bzw.
15 gekühlten Rohren, die das Schüttgut vom Aufheiz- bzw. Kühlmedium fernhalten.

- 2 -

TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND

Neben den so genannten Röhren-Regeneratoren der vorbezeichneten Art ist auch ein
5 Regenerationsverfahren bekannt, bei dem an Stelle einer indirekten Aufheizung oder
Abkühlung das Schüttgut allein durch direkten Kontakt mittels eines Gasstromes aufge-
heizt und in einer zweiten Reaktorstufe mittels eines anderen Gases allein durch direk-
ten Kontakt abgekühlt wird (DE 42 24 778 A1). Bei diesem bekannten Verfahren wird
10 das Kühlgas und das Aufheizgas jeweils getrennt voneinander gehalten und jeweils im
Kreislauf durch eine Desorptionsstufe bzw. eine Aktivkokskühlstufe im Gegenstrom zu
dem Schüttgut, z.B. einem beladenen Aktivkoks, geführt. Da das Heizgas im Kreislauf
geführt wird und sich deshalb mit dem in dem Desorber unter Wärmeeinwirkung abge-
triebenen Schadstoff (Reichgas) vermischt, ist der Aktivkoks bei seinem Austritt am un-
15 teren Desorberende noch von einer Reichgasatmosphäre umgeben. Die im Gleichge-
wicht mit dieser Atmosphäre stehenden Schadstoffe befinden sich auch noch im Poren-
inneren des Aktivkokses. Das aus dem Desorber unten austretende Schüttgut schleppt
also eine gewisse Schadstoffmenge in den Aktivkokskühler unvermeidlich mit hinüber.
Wegen der Kreislaufführung des Kühlgases durch den Aktivkokskühler, können sich
20 diese Schadstoffbestandteile in dem Kühlkreislaufgas entsprechend anreichern. Dies
hat eine unvermeidliche Rest- oder Neubeladung des regenerierten Aktivkokses mit
Schadstoffen zur Folge, so dass im regenerierten Aktivkoks keine vollständige Aktivität
bzw. Adsorptions- oder Absorptionskapazität vorhanden sein kann. Das im Kreislauf
geführte Heizgas wird zum Teil indirekt, zum Teil aber auch direkt durch Zugabe heißer
25 Verbrennungsgase aufgeheizt. Die heißen Verbrennungsgase finden sich zusammen
mit dem Desorptionsgas als Mischung in dem Kreislauf sowie in dem ausgeschleusten
Reichgas wieder. Will man das Reichgas in einem Weiterverarbeitungsschritt nutzen, so
ist diese Verdünnung ungünstig.

Bei den Regenerierverfahren und -vorrichtungen der gattungsgemäßen Art, bei denen
30 das Schüttgut die inneren Querschnitte zueinander paralleler Wärmeaustauschrohre

- 2 -

- 3 -

durchwandert, die auf ihrer Außenseite indirekt mit Heißgas oder Kühlgas beaufschlagt werden, treten Verdünnungseffekte und Schadstoffverschleppungen der vorerwähnten Art nicht auf.

5 DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Es wurde gefunden, dass bei gattungsgemäßen thermischen Regenerationsapparaten zur Regenerierung schadstoffbeladener Schüttgüter die Wärmeübertragung verbessert werden muss, um die Wirtschaftlichkeit und insbesondere den Regenerationsgrad des
10 Schüttgutes zu verbessern.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 10 vorgeschlagen. Demnach wird mindestens ein Kontaktgas verwendet, das die mit Schüttgut befüllten Regenerations-
15 rohre und/oder die mit Schüttgut befüllten Kühlrohre im Rohrinernen durchströmt. Diese Kontaktgasanwendung führt zu einer Reihe erheblicher Vorteile, die nachfolgend geschildert werden: Wenn ein (erstes) Kontaktgas durch die mit Schüttgut befüllten Kühlrohre geleitet wird, verbessert sich je nach Temperatur des Kontaktgases und der Kontaktgasmenge das Kühlergebnis nicht nur deshalb, weil der indirekten Kühlung in einem
20 gewissen Ausmaß eine direkte Kühlung überlagert wird sondern auch, weil der Wärmeübergang zwischen Schüttgut und Kühlmedium erheblich verbessert wird. Das erste Kontaktgas führt darüber hinaus zu einem Abtreiben etwa vorhandener Restmengen an Schadstoffen, die im Lückenvolumen zwischen den Schüttgutkörnern und/oder in Poren des Schüttgutes noch vorhanden sind. Um diesen Effekt zu optimieren und das regene-
25 rierte Schüttgut maximal vor einer Widerbeladung mit Schadstoffen aus dem Reichgas zu schützen, wird das erste Kontaktgas im Gegenstrom zum Schüttgut, d.h. von unten nach oben durch die Kühlrohre geleitet. Besonders wichtig ist es, dass das erste Kontaktgas das regenerierte Schüttgut von leicht adsorbierbaren oder absorbierbaren Komponenten, wie SO₂, freihält um eine Neubeladung des Schüttgutes mit dieser Schadstoffkomponente bereits im Regenerationsapparat zu verhindern und die volle Adsorpti-
30

- 3 -

- 4 -

onskapazität für einen neuen Einsatz, z.B. in einer adsorptiven trockenen Gasreini-
gungsanlage nutzen zu können. Geeignet als erstes Kontaktgas ist ein im Wesentlichen
sauerstofffreies Gas. Dabei kann es sich z.B. um Stickstoffgas handeln. Das aus den
Kühlrohren austretende erste Kontaktgas kann anschließend z.B. verworfen werden,
5 indem es durch einen Kamin abgeführt wird, dies ggf. nach einer Reinigung von durch
den durch das erste Kontaktgas abgetriebenen Schadstoffkomponenten.

Leitet man ein (zweites) Kontaktgas durch die mit Schüttgut befüllten Regenerationsroh-
re so wird durch diesen Schritt die Übertragung der indirekt über die Rohrmantelfläche
10 von außen zugeführte Regenerationswärme auf die Schüttgutkörner verbessert. Gleich-
zeitig treibt das zweite Kontaktgas aufgrund der zwangsweisen Strömung durch die Re-
generationsrohre die unter dem Wärmeeinfluss von dem Schüttgut desorbierenden
Schadstoffe verstärkt von dem Schüttgut ab und unterstützt eine Reichgasströmung in
15 Richtung auf ein Rohrende von wo das Reichgas abgezogen werden kann. Außerdem
erhöht das zweite Kontaktgas das Schadstoff-Konzentrationsgefälle an an den Schütt-
gutoberflächen und fördert dadurch die Desorption dieser Komponenten. Da die Rege-
nerationsrohre in erster Linie von Außen indirekt beheizt werden, ist der Verdünnungs-
grad des sich bildenden Reichgases durch das zweite Kontaktgas geringer als bei dem
20 Direktkontakt-Regenerationsverfahren gemäß DE 42 24 778 A1. Das zweite Kontaktgas
kann grundsätzlich auch im Gegenstrom zum Schüttgut, also mit Strömungsrichtung
nach oben durch die Regenerationsrohre geleitet werden. Wenn jedoch, gemäß einer
bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, sich zwischen der Aufheizstufe und der
Kühlstufe eine so genannte Nachentgasungsstufe sich befindet, in der das Schüttgut
einen Nachentgasungsraum durchwandert, dessen Querschnitt im Vergleich zum
25 Summenquerschnitt der Regenerationsrohre und der Kühlrohre größer ist, und dort,
vorzugsweise, kein Rohrbündel zum Führen des Schüttgutes vorhanden ist, wird das
zweite Kontaktgas vorzugsweise im Gleichstrom mit dem Schüttgut, also mit Strö-
mungsrichtung nach Unten durch die Regenerationsrohre geführt.

- 4 -

- 5 -

Der Wärmehaushalt eines solchen Prozesses sowie der Verbrauch an Kontaktgas sowie der Verdünnungsgrad des sich bildenden Reichgases können noch weiter verbessert werden, wenn das erste Kontaktgas nach seinem Austritt aus den Kühlrohren nachfolgend als zweites Kontaktgas durch die Regenerationsrohre geführt wird. Hierdurch wird ein Bereitstellen von eigenständigem zweitem Kontaktgas vermieden. Dies ist vor allem dann nützlich, wenn es sich bei den Kontaktgasen um ein bezüglich des Schüttgutes inertes Gas handelt, insbesondere ein sauerstofffreies Gas, wie N₂ handelt. Ein solches Kontaktgas vermeidet unerwünschte chemische Reaktionen an der Schüttgutoberfläche oder in den Schüttgutporen. Die in der Kühlstufe in das erste Kontaktgas eingetragene Schadstoffmenge, wie z.B. SO₂, die sich danach in dem Inertgas befindet, wenn dieses als zweites Kontaktgas verwendet wird, ist in der Aufheizstufe unschädlich, weil dort ohnehin und auch in erheblicher Menge Schadstoffe aus dem Schüttgut abgetrieben werden, die nachfolgend von dem Schüttgut abgezogen werden. Das so mit Schadstoffen vorkontaminierte zweite Kontaktgas verringert zudem den Verdünnungsgrad des gewonnenen Schadstoff-Reichgases.

Wenn das erste Kontaktgas durch die Kühlstufe im Gegenstrom zum Schüttgut geführt wird, heizt es sich an dem Schüttgut auf annähernd Regenerationstemperatur auf und wird auf diesem Temperaturniveau bereits dem Inneren der Regenerationsrohre zugeführt. Es leistet damit auch einen Beitrag zur Wärmebereitstellung in der Aufheizstufe (Regenerationsstufe), wobei das zweite Kontaktgas in der Aufheizstufe sowohl im Gegenstrom aber auch im Gleichstrom zum Schüttgut durch die Regenerationsrohre geführt werden kann. Der Verbrauch an Kontaktgas kann auf diese Weise also deutlich eingeschränkt werden, was mit Blick auf die Kosten von z.B. einer Stickstoffgasbereitstellung von besonderem Vorteil ist. Auch der Verdünnungsgrad des in der Aufheiz- und Regenerationsstufe anfallenden Reichgases wird auf diese Weise günstig verringert.

Um die Wärmeübertragung beim Aufheizen auf das in den Regenerationsrohren befindliche Schüttgut und/oder beim Abkühlen des in den Abkühlrohren befindlichen Schüttgutes zu vergleichsmäßigen, wird vorgeschlagen, das Aufheizgas und/oder das Abkühlgas

- 5 -

- 6 -

entlang jedes einzelnen Regenerationsrohres und/oder Abkühlrohres oder entlang von Gruppen von Regenerationsrohren und/oder Abkühlrohren zwischen einem für die Regenerationsrohre und/oder Abkühlrohre jeweils gemeinsamen Gaseinlassraum und einem bezüglich des Gaseinlassraumes einen geringeren Druck aufweisenden gemeinsamen Gasauslassraum durch das einzelne Regenerationsrohr und/oder Abkühlrohr oder Gruppen von Regenerationsrohren und/oder Abkühlrohren umgebende Gasblenden oder Mantelrohre durchzuleiten. Anders als beim Stand der Technik erfahren auf diese Weise alle Regenerations- und/oder Abkühlrohre die gleiche indirekte Aufheizung bzw. Abkühlung. Insbesondere werden unterschiedliche Gastemperaturen an den Außenflächen der verschiedenen Regenerationsrohre bzw. Abkühlrohre vermieden. Zwischen dem jeweiligen Gaseinlassraum und dem Gasauslassraum des Röhrenregenerators und des Röhrenkühlers werden durch die Erfindung gleichmäßige Differenzdruckverhältnisse für alle Regenerationsrohre bzw. Abkühlrohre erzielt. Dies führt zu gleichmäßigen Regenerationsergebnissen bzw. Abkühlungsergebnissen für die Schüttgutpartikel in allen der in der Regel zahlreichen Regenerationsrohre bzw. Abkühlrohre. – Demgegenüber waren nach dem Stand der Technik bei Röhrengeneratoren die auf die Röhrenaußenflächen verschiedener Rohre einwirkenden Temperaturen deutlich verschieden. – Es hat sich herausgestellt, dass bei der vorliegenden Erfindung außerordentlich gleichmäßige Temperaturbedingungen für alle Regenerationsrohre bzw. Abkühlrohre erreicht werden. Insbesondere können Überhitzungen an einzelnen Regenerationsrohren, wie sie beim Stand der Technik auftraten, vermieden werden. Das Schüttgut wird somit trotz maximaler Regenerationswirkung bestmöglich geschont und/oder es werden unerwünschte Reaktionen der zu desorbierenden Schadstoffe vermieden. Eine derartige indirekte Aufheizung und/oder Abkühlung der Wärmeaustauschrohre ist auch ohne die (direkte) Kontaktgasanwendung von eigenständig erfinderischer Bedeutung.

Wenn das Schüttgut aus jedem Kühlrohr oder aus je einer Gruppe von Kühlrohren schrittweise über je eine mechanische Austragsvorrichtung aber gemeinsam und gleich stark abgezogen wird, wird dadurch jeweils eine über alle Regenerationsrohre und über alle Kühlrohre gleichmäßige Wärmezufuhr bzw. Wärmeabfuhr für das Schüttgut in je-

- 6 -

- 7 -

dem Rohr erreicht. – Anders als beim Stand der Technik, der für Röhrendesorber lediglich eine einzige Zellradschleuse oder dergleichen als Austragsvorrichtung am unteren Reaktorende vorsah, ist bei der Erfindung also ein Schüttgutabzug nunmehr den unteren Ende der Kühlrohre und jedem einzelnen Kühlrohr zugeordnet. – Bei der Erfindung werden also Kernflussprobleme und dergleichen vermieden und erreicht, dass alle schüttgutführenden Rohre die gleichen Schüttgutmengen durchsetzen, wenn alle Austragsvorrichtungen entsprechend bedient werden und gestaltet sind. Zusätzlich können Schüttgutleitrichtungen dazu beitragen, dass auch innerhalb des in der Regel konusförmigen Schüttgutsammelraumes unterhalb der Austragsvorrichtungen eine vergleichmäßigte Schüttgutverweilzeit erzielt wird. Eine derartige Austragsvorrichtung ist für gattungsgemäße Regenerationsvorrichtungen auch ohne Kontaktgasanwendung und/oder ohne die Wärmeaustauschrohre umgebende Gasblenden oder Mantelrohre von eigenständiger erfinderischer Bedeutung.

Im Sinne der Erfindung ist es möglich, die Regenerationsrohre, ggf. mit einer geringfügigen Unterbrechung, in die Kühlrohre übergehen zu lassen, wenn der die Regenerationsrohre umgebende, von Heizfluid durchströmte Aufheizraum von dem die Kühlrohre umgebenden und von Kühlfluid durchströmten Abkühlraum fluidisch getrennt ist. Eine solche Anordnung ist auch dann möglich, wenn Kühlrohre im Gegenstrom und die Regenerationsrohre im Gleichstrom von Kontaktgas durchströmt werden. Beide Kontaktgase und das desorbierte Gas können dann insgesamt an einer Öffnungsstelle im Übergangsbereich zwischen Aufheizung und Kühlung in einen Gasabzugsraum einströmen. Ebenso ist es im Sinne der Erfindung, wenn zwischen dem Aufheizraum und dem Abkühlraum ein Nachentgasungsraum zwischengefügt ist, der ggf. schüttgutleitende Einbauten aber keine Schüttgutführungsrohre wie in der Aufheizstufe und in der Abkühlstufe aufweist und dessen Querschnitt vorzugsweise größer als die Summe der Querschnittsflächen der Regenerationsrohre und/oder der Kühlrohre ist. Ein derartiger Nachentgasungsraum gewährleistet für das Schüttgut eine ausreichend große Verweilzeit auf etwa der Reaktionstemperatur.

30

- 7 -

- 8 -

Wenn eine Nachentgasungsstufe zwischen der Regenerationsstufe und der Kühlstufe eingefügt ist, werden die beiden Kontaktgase, die über das obere Ende der Kühlrohre und das untere Ende der Regenerationsrohre in die nachentgasungszone einströmen, innerhalb der Nachentgasungszone vorzugsweise voneinander getrennt. Dies kann
5 durch dachförmige Einbauten in die Nachentgasungszone in einer oder in mehreren übereinander liegenden Ebenen erfolgen. Hierbei können dachförmige Einbauten Verwendung finden, wie sie unter anderem aus der WO bekannt sind. Wenn in der Nachentgasungszone keine vollständige fluidische Trennung vorgesehen ist, weil das Schüttgut die Nachentgasungszone insgesamt von oben nach unten durchwandert, wird
10 eine Trennung des ersten Kontaktgases von der Mischung aus zweitem Kontaktgas und Desorptionsgas bzw. allein von dem Desorptionsgas durch eine Gasdrucksteuerung gefördert, indem z.B. der Saugdruck zum Abführen des ersten Kontaktgases und/oder der Saugdruck zum Abführen des Desorptionsgases und des zweiten Kontaktgases so eingestellt wird, dass zwischen der Saugebene für erstes Kontaktgas und der Absaug-
15 bene für Desorptionsgas und ggf. zweites Kontaktgas möglichst gering ist. Die Kontaktgastrennung bei einem gattungsgemäßen Regenerationsverfahren ist von eigenständig erfinderischer Bedeutung.

Um auch bei unterschiedlichem Anfall pro Zeiteinheit an zu regenerierendem Schüttgut
20 einen gleichmäßigen Betrieb der Regenerationsanlage und die gewünschten Regenerationsergebnisse zu erzielen, ist der Regenerationsreaktor vorzugsweise ein oder mehrfach längsgeteilt, d.h. in parallele vertikal verlaufende Sektoren unterteilt, wobei jeder Sektor fluidseitig und schüttgutseitig gesondert angeschlossen ist. Dadurch können die Sektoren unabhängig voneinander betrieben werden. Um einen oder mehrere Sektoren
25 auch während des Betriebes der übrigen Sektoren warten oder reparieren zu können, ohne dass die sich zwischen den Sektoren einstellenden unterschiedlichen Temperaturen zu schädlichen Wärmespannungen im Gesamtreaktor führen, die Wärmespannungsprobleme oder dergleichen hervorrufen, sind die Trennwände zwischen den Sektoren wärmeisolierend und/oder längenausgleichend ausgeführt. Längsgeteilte gattungsgemäße
30 Regenerationsreaktoren sind von eigenständig erfinderischer Bedeutung.

- 8 -

- 9 -

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sehen vor, dass

- 5 - Regenerationsrohre in einer oder jenseits einer die Nachentgasungskammer von der Aufheizkammer fluidisch trennenden Zwischenwand münden;
- 10 - die Nachentgasungszone, die auch die Funktion einer Hauptentgasungszone innen haben kann, einen radial außen gelegenen Gassammelraum und einen von dem Gassammelraum durch durchbrochene Wände getrennten, nach radial innen gelegenen Schüttgutverweilraum aufweist, in den die Regenerationsrohre münden und von dem die Kühlrohre ausgehen;
- 15 - die Mündungsenden mehrerer Kühlrohre oberhalb eines trichterförmigen Einlassen je einer Schüttgutaustragsvorrichtung münden, wobei, insbesondere, die Kühlrohre in einen Austragstrichter münden und/oder, insbesondere, Unterteilungswände innerhalb des Austragstrichters vorgesehen sind, so dass für jedes Kühlrohr eine Trichtereinlassöffnung und eine Trichterauslassöffnung vorgesehen ist;
- 20 - die Haupt- oder Nachentgasungszone schüttgutumlenkende Einbauten zur Förderung einer Fluidtrennung aufweist;
- 25 - die Haupt- oder Nachentgasungszone Jalousiewände aufweist, die das Schüttgut von einem seitlich gelegenen Gasabzugsraum trennen.

Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Aus-

- 9 -

- 10 -

nahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung und Tabelle, in der - beispielhaft - ein Ausführungsbeispiel eines Regenerationsreaktors dargestellt ist.

FIGURENKURZBESCHREIBUNG

10

In der Zeichnung zeigen:

- Fig. 1A eine erste Regenerationsanlage in schematisierter Gesamtansicht in Vertikalschnittansicht;
- 15 Fig. 1B dieselbe Regenerationsanlage in einer um 90 Grad gedrehten Vertikalschnittansicht;
- Fig. 2 von einer zweiten Regenerationsanlage den Reaktionsreaktor in Vertikalschnittansicht;
- Fig. 3 eine dritte Regenerationsanlage im schematisierten Vertikalschnitt;
- 20 Fig. 4A von einer vierten Regenerationsanlage den Reaktionsreaktor im Vertikalschnitt;
- Fig. 4B von derselben Regenerationsanlage den Reaktionsreaktor im Horizontalschnitt entlang der Linie A – A sowie
- Fig. 5 von einer modifizierten Ausführungsform der Regenerationsanlage nach
- 25 Fig. 1B einen Horizontalschnitt durch den Vorratsbunker der Aufheizstufe (Schnitt entlang der Linie V-V gemäß Fig. 1).

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSBEISPIELEN

- 10 -

- 11 -

Aus Figuren 1A, 1B ist ein Regenerationsreaktor 1 mit einer Aufheizstufe 2, einer Abkühlstufe 3 und einer dazwischen gelegenen Nachentgasungsstufe 4 ersichtlich, bei der zu regenerierendes Schüttgut über eine oder mehrere nicht dargestellte Einlassschleuse/n, wie eine Zellenradschleuse, von oben in einen Schüttgutaufgabebunker 5A gelangt, während regeneriertes Schüttgut über einen Schüttgutabgabebunker 5B und eine daran sich anschließende, nicht dargestellte, Austragsschleuse wieder ausgeschleust wird. Die Aufheizstufe 2 besteht aus einer Vielzahl etwa gleichdimensionierter Regenerationsrohre 2A, die sich parallel zueinander zwischen dem Schüttgutaufgabebunker 5A und der Nachentgasungsstufe 4 erstrecken. Am oberen Ende der Regenerationsrohre 2A erleichtern Aufgabetrichter 2A' den gleichmäßigen Übertritt von Schüttgut aus dem Schüttgutaufgabebunker 5A in die Regenerationsrohre 2A. Diese Aufgabetrichter bilden gleichzeitig einen fluiddichten Zwischenboden 8B' gegenüber dem darunter gelegenen (zweiten) Gasauslassraum 8B. Ein fluiddichter Zwischenboden 8A' trennt die Nachentgasungsstufe 4 von dem darübergelegenen zweiten Gaseinlassraum 8A, während die Regenerationsrohre 2A den Zwischenboden 8A' durchdringen und in einer weiter unten gelegenen Position offen münden. Der zweite Gaseinlassraum 8A erstreckt sich also - ebenso wie der zweite Gasauslassraum 8B - quer zu den Regenerationsrohren 2A und besitzt einen hinreichend großen Querschnitt, um gleiche Druckverhältnisse über den gesamten Querschnitt des Gaseinlassraumes 8A sicherzustellen. An geeigneter Stelle, z.B. über einen Gasverteilkanal 8A'' (Fig. 1B), wird der zweite Gaseinlassraum 8A mit z.B. 450°C heißem Wärmeträgerfluid wie einem heißen Verbrennungsgas, beaufschlagt. In entsprechender Weise kann das durch Wärmeübertragung auf die Außenfläche der Regenerationsrohre 2A auf z.B. 250°C abgekühlte Aufheizgas den zweiten Gasauslassraum 8B wieder verlassen. Wenn die seitlichen Abstände der Regenerationsrohre 2A voneinander vergleichsweise klein sind, kann der dadurch erzeugbare Strömungswiderstand bereits ausreichen, dass das im zweiten Gaseinlassraum 8A anstehende Heizgas durch alle Zwischenräume gleichmäßig zwischen allen Regenerationsrohren 2A auf deren Außenseite entlang in den zweiten Gasauslassraum 8B abströmt. Um diesen Effekt zu optimieren, insbesondere auch bei etwas größeren seitlichen Abständen der Regenerationsrohre 2A, kann ein gelochter Zwischenboden 2B',

- 11 -

- 12 -

2B'' im jeweils oberen und unteren Endbereich der Regenerationsrohre 2A derart vorgesehen sein, dass die Zwischenböden den unteren Abschluss des zweiten Gasauslassraumes 8B bzw. den oberen Abschluss des zweiten Gaseinlassraumes 8A bilden. Durch jede dieser Durchbrechungen ist eines der Regenerationsrohre 2A mit definiertem
5 seitlichen Abstand hindurch gesteckt, so dass ringblendenartige Gasdurchtrittsspalte um die Regenerationsrohre herum entstehen. Die gelochten Zwischenböden 2B' und 2B'' bilden mithin Gasblenden zur sicheren Aufrechterhaltung eines bestimmten Fluiddruckgefälles für Heizfluid zwischen dem zweiten Gaseinlassraum 8A und dem zweiten Gasauslassraum 8B.

10

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, wenn jedes der Regenerationsrohre 2A von einem Mantelrohr 2B (Fig. 2) mit definiertem Abstand umgeben ist, wobei die Mantelrohre in den Durchbrechungen der gelochten Zwischenböden 2B' und 2B'' dicht münden. Hierdurch werden besonders gleichmäßige Strömungsverhältnisse des Heizgases
15 entlang aller Regenerationsrohre erzielt. Es ist auch möglich, Mantelrohre der vorbeschriebenen Art jeweils einer Mehrzahl von Regenerationsrohren zuzuordnen. Im Extremfall dient die Reaktorummhüllung im Bereich der Aufheizstufe als ein solcher Mantel, nämlich in Fällen, in denen die Abstandsräume zwischen den Regenerationsrohren 2A in der oben beschriebenen Weise ausreichend klein sind.

20

Die Kühlstufe 3 ist vorzugsweise in gleicher Weise wie die Heizstufe 2 aufgebaut, einschließlich der Ausbildung im Bereich der Gasblenden (Fig. 1A/B) oder Mantelrohre (Fig. 2), des ersten Gaseinlassraumes 9A und des ersten Gassammelraumes 9B sowie der etwaigen Mantelrohre 3B (Fig. 2).

25

Die Kühlrohre 3A münden unterhalb des dem ersten Gaseinlassraum 9A zugeordneten und ansonsten fluiddichten Zwischenboden 9A' mit gewissem Abstand offen oberhalb einer Vielfach-Austragsvorrichtung (Austragsvorrichtung 7), wobei jeweils ein Austragsmechanismus 7A einer oder mehreren Kühlrohrmündung/en zugeordnet ist. In dem dargestellten Falle sind jeweils vier Kühlrohre 3A einem Austragsmechanismus 7A zuge-
30

- 12 -

- 13 -

ordnet, weshalb dieser mit entsprechenden Schüttguttrichtern 7A' versehen ist. Alle Austragsmechanismen 7A können gleichzeitig betätigt werden, wobei Aufbau der Austragsmechanismen 7A und deren Betätigung vorzugsweise den aus der WO bekannten Austragsvorrichtungen entspricht. Ein jedem Austragsmechanismus 7A zugehöriger oder oberhalb einer Schüttgutstauplatte 7B quer beweglich angeordneter (an sich bekannter und der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellter) Schieber gestattet es, bei jedem seiner quer zur Rohrmündung erfolgenden Bewegungshübe eine vergleichsweise kleine Schüttgutmenge fortzuschaffen, die dann aus dem Schüttgutaufgabebunker 5A durch Nachrutschen wieder aufgefüllt wird. Dieser Vorgang ist bei allen 5 Kühlrohren 3A der gleiche, so dass die Verweilzeit der Schüttgüter in den einzelnen Regenerationsrohren 2A und den einzelnen Kühlrohren 3A jeweils identisch ist. Da am oberen Ende der Regenerationsrohre 2A das Schüttgut oben automatisch nachrutscht, werden auch die Regenerationsrohre 2A alle gleichmäßig von Schüttgut durchwandert. Zusätzliche Schüttgutaustragsvorrichtungen in der Aufheizstufe sind hierzu entbehrlich. 10

15

Ausführungsbeispiel

In einen Regenerationsreaktor nach Figuren 1A/1B wird über Zuführleitungen 6A' zu regenerierendes Adsorptionsmittel (AC beladen) aufgegeben, wobei die Schüttgutaufgabebunker 5A als Puffervolumen dienen und rasterförmig angeordnete Schüttgutaufgabetrichter 5A' mit unteren Schüttgutdurchlässen versehen sind. Diese enden in einem Gasverteilraum 10A, in dem von oben die Schüttgutdurchlässe münden und in dessen Boden eine Vielzahl rasterförmig verteilter Regenerationsrohre 2A sich nach oben trichterförmig erweiternd münden, wobei die Anordnung so getroffen ist, dass unterhalb eines Aufgabetrichters 5A' vier im Quadrat angeordnete Aufgabetrichter 2A' vier Regenerationsrohre 2A mit beladenem AC versorgen. Da der Schüttgutaufgabebunker 5A befüllseitig durch im Wesentlichen gasdichte Verschlussorgane verschlossen ist, gelangt ein dem Gasverteilraum 10A zugeführter Gasstrom von oben in die Regenerationsrohre 2A an deren unteren offenen Ende die oben zugeführten Gase die Regenerationsrohre 20 wieder verlassen und die Gase aus dem Gassammelraum 10B nahe der Mündungs- 25 30

- 13 -

- 14 -

den der Regenerationsrohre 2A sich sammeln und über ein Ventil 11B aus dem Rege-
nerationsreaktor abgeführt werden können. Das austretende Gas wird über ein Gebläse
12A und ein Ventil 11A im Kreislauf, d.h. erneut durch die Regenerationsrohre 2A ge-
führt. Aufgrund der indirekten Aufheizung des beladenen AC mittels indirekter Wärme-
übertragung über die Mantelflächen der Regenerationsrohre 2A, werden an den bela-
denen AC gebundene gasförmige Schadstoffe, wie SO₂, während der Aufheizphase
5 zunehmend desorbiert (Desorptionsgas). Dadurch, dass dieses Desorptionsgas im
Kreislauf geführt wird, reichert es sich bis zu einer Sättigungsgrenze mit desorbierten
Gaskomponenten an. Der durch die Desorptionsrate anfallende Gasmengenüberschuss
10 wird über ein Ventil 11C aus dem Reichgaskreislauf abgeführt um z.B. weiterverarbeitet
zu werden.

Die Nachentgasungsstufe 4 ist durch einen von Durchlasstrichtern 13A gebildeten Zwi-
schenboden horizontal in zwei Schüttgutebenen 4A und 4B unterteilt. Der dadurch in
15 der oberen Schüttgutebene 4A entstehende Gasströmungswiderstand führt dazu, dass
die Desorptionsgase aus den Desorptionsrohren 2A und aus der oberen Schüttgutebe-
ne 4A sich bevorzugt in dem Gassammelraum 10B sich sammeln und nicht durch die
Trichteröffnungen der Durchlasstrichter 13A entweichen. Das als Kontaktgas den Wär-
meübergang in der Aufheizstufe sowie den Desorptionsvorgang fördernde Kreislaufgas
20 bewegt sich also im Gleichstrom mit dem langsam nach unten durch die Regenerations-
rohre 2A wandernden AC.

In der Abkühlstufe 3 wird ebenfalls ein Kontaktgas, nämlich Stickstoff verwendet, dass
allerdings im Gegenstrom zum AC durch das Innere der Abkühlrohre 3A strömt und un-
25 terhalb der Durchlasstrichter 13A von dem Desorptionsgas ferngehalten wird. Durch
geeignete Einstellungen der Gasdruckverhältnisse, kann erreicht werden, dass das
Stickstoff-Kreislaufgas in geringen Mengen durch die Durchlasstrichter 13A in das De-
sorptionsgas einströmt. Hierdurch werden in der unteren Schüttgutebene 4B anfallende
Restmengen an Desorptionsgas ebenfalls dem Reichgasstrom zugeführt, ohne dass
30 eine allzu große Konzentrationsverdünnung eintritt.

- 14 -

- 15 -

Das über die Austragsorgane 7A schrittweise und gleichmäßig aus allen Kühlrohren 3A abgezogene und auf etwa Raumtemperatur abgekühlte AC verlässt den Regenerationsreaktor 1 über den Schüttgutabgabebunker 5B und eine Schüttgutabführleitung 6A".

5

Die im Gegenstrom zur AC Wanderung erfolgende indirekte Kühlung mittels Luft, erfolgt dank der gelochten Zwischenböden 3B', 3B" und die die Kühlrohre 3A umgebenden Ringblenden über den gesamten Reaktorquerschnitt verteilt sehr gleichmäßig. Dabei erwärmt sich die Kühlluft auf etwa 250°C. Sie ist von dem stickstoffhaltigen Kontaktgas in der Kühlstufe vollständig getrennt und verlässt den Gassammelraum 9B, um nachfolgend zusammen mit einem Brenngas, wie Erdgas, auf etwa 550°C aufgeheizt zu werden und als Aufheizgas in der Aufheizkammer 2C zu dienen. Aus dieser wird es am oberen Endbereich der Aufheizrohre 2A über den Gasauslassraum 8B als Abgas abgeführt. Auf diese Weise kann eine Temperatur des AC von etwa 450°C am unteren Ende der Aufheizstufe 2 erreicht werden.

15

Wie die Seitenansicht in Figur 1B zeigt, kann der Regenerationsreaktor 1 in Teilreaktoren 1A und 1B längsgeteilt sein, um z.B. günstige Strömungsverhältnisse beim Anströmen und Abströmen der Kühlgase und der Aufheizgase zu erreichen.

20

Wenn, wie in Figur 5 beispielhaft dargestellt, für beide Teilreaktoren getrennte Gasführungen vorgesehen sind, können beide Teilreaktoren auch unabhängig voneinander betrieben werden, was sich vor allem bei schwankendem Anfall an zu regenerierendem Schüttgut als vorteilhaft erweist, wenn der Regenerationsprozess möglichst gleichmäßig, d.h. mit vorhersehbaren Regenerationsergebnissen durchgeführt werden soll.

25

Das Ausführungsbeispiel nach Figur 3 unterscheidet sich von demjenigen nach Figuren 1A/1B dadurch, dass in der Kühlstufe anstelle von Kühlrohren Durchlasskanäle durch indirekt gekühlte Kühlregister 14 vorgesehen sind, durch die das Schüttgut geführt wird.

- 16 -

Die Kühlregister können z.B. von einem flüssigen Wärmeträger im Kreislauf durchströmt werden.

Das Ausführungsbeispiel nach Figur 4 unterscheidet sich von dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1A/1B dadurch, dass das Aufheizgas - und in gleicher Weise das Kühlgas - jeweils quer zu den Aufheizrohren 2A bzw. den Abkühlrohren 3A durch die Aufheizkammer 2C bzw. die Abkühlkammer 3C geführt und außerhalb des Bereiches der Rohrregister um 180° umgelenkt (Umlenkungen 19A', 19B', 19C' und 20A', 20B', 20C') und wieder in die Aufheizkammer bzw. Abkühlkammer zurückgeführt wird, und zwar in einer jeweils höher gelegenen Ebene. Zu diesem Zweck ist die Aufheizkammer bzw. die Kühlkammer horizontal mehrfach und im Wesentlichen gasdicht durch horizontale Böden 19A, B, C bzw. 20A, B, C unterteilt. Kontaktgasanwendung, Kontaktgastrennung in der Nachentgasungszone, Schüttgutabzug über eine Vielzahl von Schüttgutabzugstrichtern sowie getrennte Kreislaufführungen der Kontaktgases in der Aufheizstufe und in der Abkühlstufe werden bevorzugt wie in dem ersten Ausführungsbeispielen durchgeführt.

- 16 -

- 17 -

BEZUGSZEICHENLISTE

	1	Regenerationsreaktor
	1A	Teilreaktor
5	1B	Teilreaktor
	1A'	Zwischenwand
	1B'	Zwischenwand
	2	Aufheizstufe
	2A	Regenerationsrohre
10	2A'	Aufgabetrichter Zwischenboden
	2B	Mantelrohre
	2B'	gelochter Zwischenboden
	2B''	gelochter Zwischenboden
	2C	Aufheizkammer
15	3	Abkühlstufe
	3A	Kühlrohre
	3B	Mantelrohre
	3B'	gelochter Zwischenboden
	3B''	gelochter Zwischenboden
20	3C	Abkühlkammer
	4	Nachentgasungsstufe
	4A	obere Schüttgutebene (Haupt-Nachentgasungszone)
	4B	untere Schüttgutebene (Rest-Nachentgasungszone)
	5A	Schüttgutaufgabebunker
25	5A'	Aufgabetrichter (Schüttgutdurchlässe)
	5B	Schüttgutabgabebunker
	6A	Sammelleitung Schüttgut
	6A'	Zuführleitung Schüttgut
	6A''	Abführleitung Schüttgut
30	6B	Sammelleitung Fluid

- 17 -

- 18 -

- 6B' Zuführleitung Fluid
- 6B'' Abführleitung Fluid
- 7 Austragsvorrichtung
- 7A Austragsorgane
- 5 7A' Schüttguttrichtern
- 7B Schüttgutstauplatte
- 8A Gaseinlassraum
- 8A' Zwischenboden
- 8A'' Gasverteilkanal
- 10 8B Gasauslassraum
- 8B' Zwischenboden
- 9A Gaseinlassraum
- 9A' Zwischenboden
- 9B Gassammelraum
- 15 9B' Zwischenboden
- 10A Gasverteilraum
- 10B Gassammelraum
- 11A Ventil
- 11B Regelventil
- 20 11C Ventil
- 12A Kreislaufgebläse
- 12B Kreislaufgebläse
- 13A Durchlasstrichter
- 14 Kühlregister
- 25 14A Wärmeaustauscher
- 14B Pumpe
- 15A Gasverteilraum
- 15B Gassammelraum
- 16A Ventil
- 30 16B Regelventil

- 18 -

- 19 -

- 17A Gebläse
- 17B Gebläse
- 17C Gebläse
- 18A Regelventil
- 5 18B Regelventil
- 19A' Umlenkung
- 19B' Umlenkung
- 19C' Umlenkung
- 20A' Umlenkung
- 10 20B' Umlenkung
- 20C' Umlenkung
- 21 Feuerung
- 22 thermomechanische Entkopplungsschicht
- 23A Absperrklappe
- 15 23B Absperrklappe

- WT Wärmeaustauscher

20

- 19 -

- 20 -

ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum thermischen Regenerieren von ab-/adsorptiv beladenen Schüttgütern, bei dem das Schüttgut einen mehrstufigen geschlossenen Regenerationsreaktor von oben nach unten derart durchwandert, dass das Schüttgut
- 5
- in den Regenerationsreaktor eingeschleust wird,
 - in einer Aufheizstufe durch indirekt beheizte, in Serie angeordnete Regenerationsrohre unter Aufheizen geführt wird,

10

 - ggf. durch eine Haupt- oder Nachentgasungsstufe geführt wird,
 - in einer Abkühlstufe durch indirekt gekühlte, in Serie angeordnete Kühlrohre unter Abkühlen geführt wird und

15

 - nachfolgend aus dem Regenerationsreaktor ausgeschleust wird
- dadurch gekennzeichnet, dass**
- 20
- zusätzlich zur indirekten Aufheizung und/oder Kühlung des Schüttgutes mindest ein Kontaktgas verwendet wird, das die mit Schüttgut befüllten Regenerationsrohre und/oder die mit Schüttgut befüllten Kühlrohre im Rohrrinneren durchströmt.
- 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kontaktgas im Gegenstrom zur Schüttgutwanderrichtung durch die Kühlrohre geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweites Kontaktgas im Gleichstrom zur Schüttgutwanderrichtung durch die Regenerationsrohre geleitet wird.
- 30

- 20 -

- 21 -

4. Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufheizgas bzw. das Abkühlgas entlang jedes einzelnen Regenerations- und/oder Abkühlrohres oder entlang einzelner Gruppen von Regenerations- und Abkühlrohren zwischen einem für die Regenerationsrohre und/oder die Abkühlrohre jeweils gemeinsamen Gaseinlassraum und einem bezüglich des Gaseinlassraumes einen geringeren Druck aufweisenden gemeinsamen Gassammelraum durch die Regenerations- und/oder Abkühlrohre oder Gruppen von Regenerations- und/oder Abkühlrohren umgebende Gasblenden oder Mantelrohre geleitet wird.
- 5.
5. Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Schüttgut aus jedem Kühlrohr einzeln, oder aus Gruppen von Kühlrohren, schrittweise abgezogen wird.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kühlstufe anstelle von Kühlrohren Durchlasskanäle durch indirekt gekühlte Kühlregister vorgesehen sind, durch die das Schüttgut geführt wird.
- 20
7. Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem zwischen der Aufheizstufe (Regenerationsstufe) und der Kühlstufe eine Nachentgasungsstufe eingefügt ist, in welche erste und zweite Kontaktgase aus der Kühl- und/oder aus der Aufheizstufe einströmen, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten und zweiten Kontaktgase innerhalb der Nachentgasungsstufe in einer oder mehreren Ebenen mindestens zum Teil voneinander getrennt werden.
- 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung durch eine Gasdrucksteuerung erfolgt.
- 30

- 21 -

- 22 -

9. Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein in Sektoren ein- oder mehrfach längs geteilter Regenerationsreaktor verwendet wird und jeder Sektor fluidseitig und schüttgutseitig gesondert an Sammelleitungen angeschlossen ist.
- 5
10. Vorrichtung zum thermischen Regenerieren von ab-/adsorptiv beladenen Schüttgütern mit einem mehrstufigen, geschlossenen, von Schüttgut von oben nach unten durchwanderten Regenerationsreaktor (1), umfassend
- 10
- ein oberes Einschleusorgan,
 - eine Aufheizstufe (2),
 - ggf. eine Haupt- oder Nachentgasungsstufe (4),
- 15
- eine Abkühlstufe (3),
 - ein Ausschleusorgan,
- 20
- vertikal oder weitgehend vertikal in einer von Heizfluid durchströmbaren Aufheizkammer (2C) in Serie angeordnete, von dem Schüttgut in Richtung der Abkühlstufe durchwanderbare, von außen beheizte Aufheizrohre (2A) und
- 25
- vertikal oder weitgehend vertikal in einer von Kühlfluid durchströmbaren Abkühlkammer (3C) in Serie angeordnete, von dem Schüttgut zum Ausschleusorgan hin durchwanderbare von außen gekühlte Kühlrohre (3A),

dadurch gekennzeichnet, dass

- 22 -

- 23 -

die Aufheiz- und/oder Abkühlkammer die einzelnen Aufheiz- und/oder Abkühlrohre (2A; 3A) oder Gruppen von Aufheiz- und/oder Abkühlrohren mit Abstand umgebende Gasblenden (2B', 2B''; 3B', 3B'') oder Mantelrohre (2B; 3B) aufweist, die zwischen einem gemeinsamen Gaseinlassraum (8A; 9A) und einem gemeinsamen und im Übrigen von dem Gaseinlassraum fluidisch getrennten Gasauslassraum (8B; 9B) angeordnet sind.

5

10

15

20

25

11. Vorrichtung nach dem Oberbegriff von Anspruch 10, insbesondere nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlrohre (3A) an ihren Mündungsenden und bezüglich des Schüttgutes stromauf des Ausschleusorgans einzeln oder für Gruppen von Kühlrohren zusammengefasste Austragsorgane (7A) aufweisen.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, gekennzeichnet durch einen zwischen dem Einschleusorgan und den Regenerationsrohren (2A) angeordneten, von der Aufheizkammer (2C) fluidisch getrennten Schüttgutaufgabebunker (5A) mit trichterförmigen, zwischen dem Schüttgutaufgabebunker (5A) und dem Inneren der Regenerationsrohre (2A) einen Gasverteilteraum (10A) freihaltenden Schüttgutdurchlässen (5A').
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, gekennzeichnet durch einen die Nachentgasungsstufe (4) von der Abkühlkammer (3C) fluidisch trennenden Zwischenboden (9B') mit trichterförmigen Übergangsstücken zwischen der Nachentgasungsstufe (4) und dem Inneren der Kühlrohre (3A) und/oder einen die Aufheizstufe (2) von der Aufheizkammer (2C) fluidisch trennenden Zwischenboden (8B') mit trichterförmigen Übergangsstücken zwischen dem Schüttgutaufgabebunker (5A) und dem Inneren der Aufheizrohre (2A).

- 23 -

- 24 -

14. Vorrichtung nach dem Oberbegriff von Anspruch 10, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Regenerationsreaktor (1) über eine im Wesentlichen vertikale Zwischenwand (1A', 1B') in zwei Teilreaktoren (1A, 1B) mit eigenständigen Zu- und Abführleitungen für Schüttgut und für Fluid (6A', 6A''; 6B', 6B'') zum Anschluss an Sammelleitungen (6A, 6B) aufgeteilt ist.
- 5
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilreaktoren thermomechanisch von einander entkoppelt sind.

- 24 -

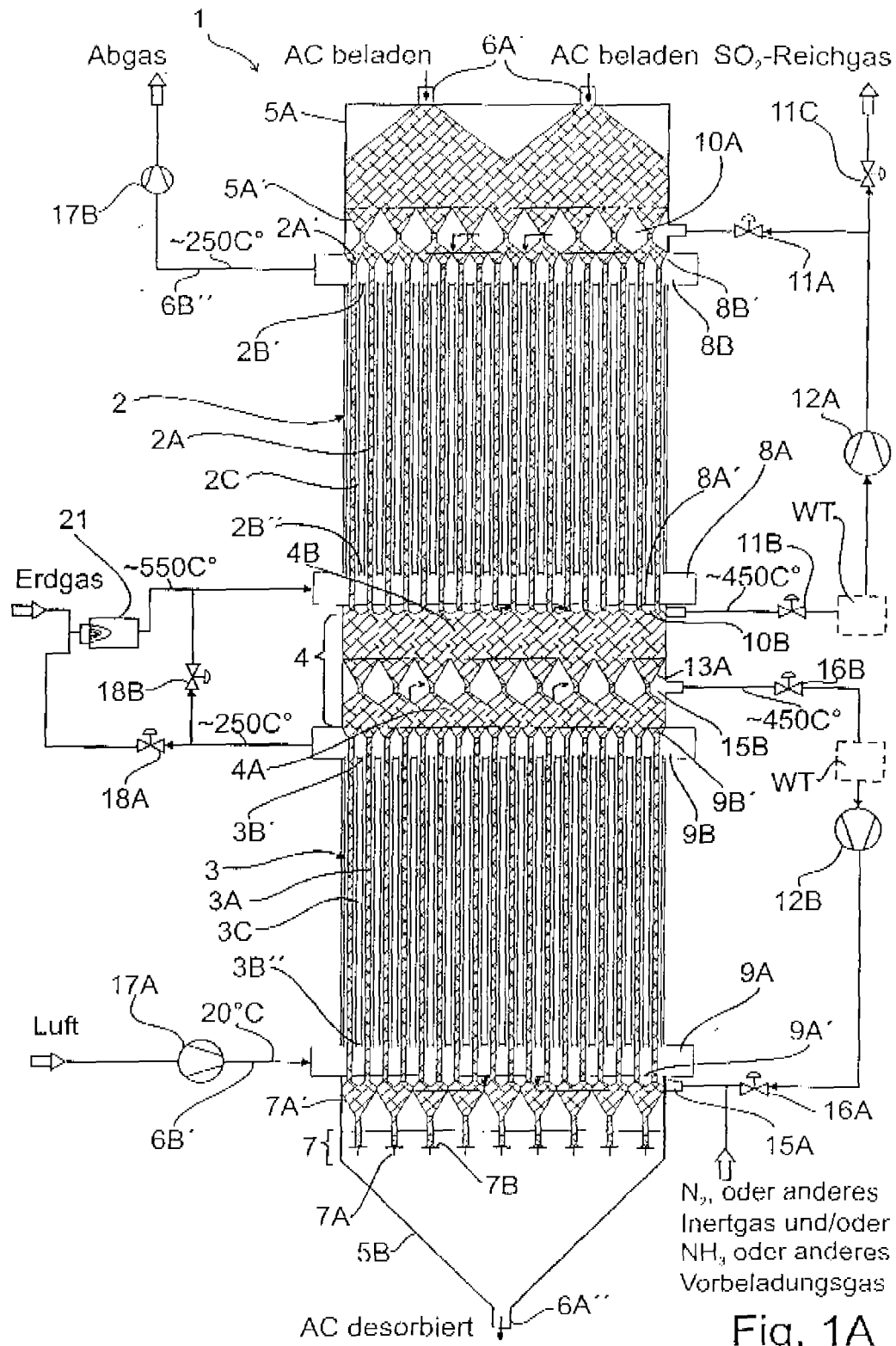


Fig. 1A

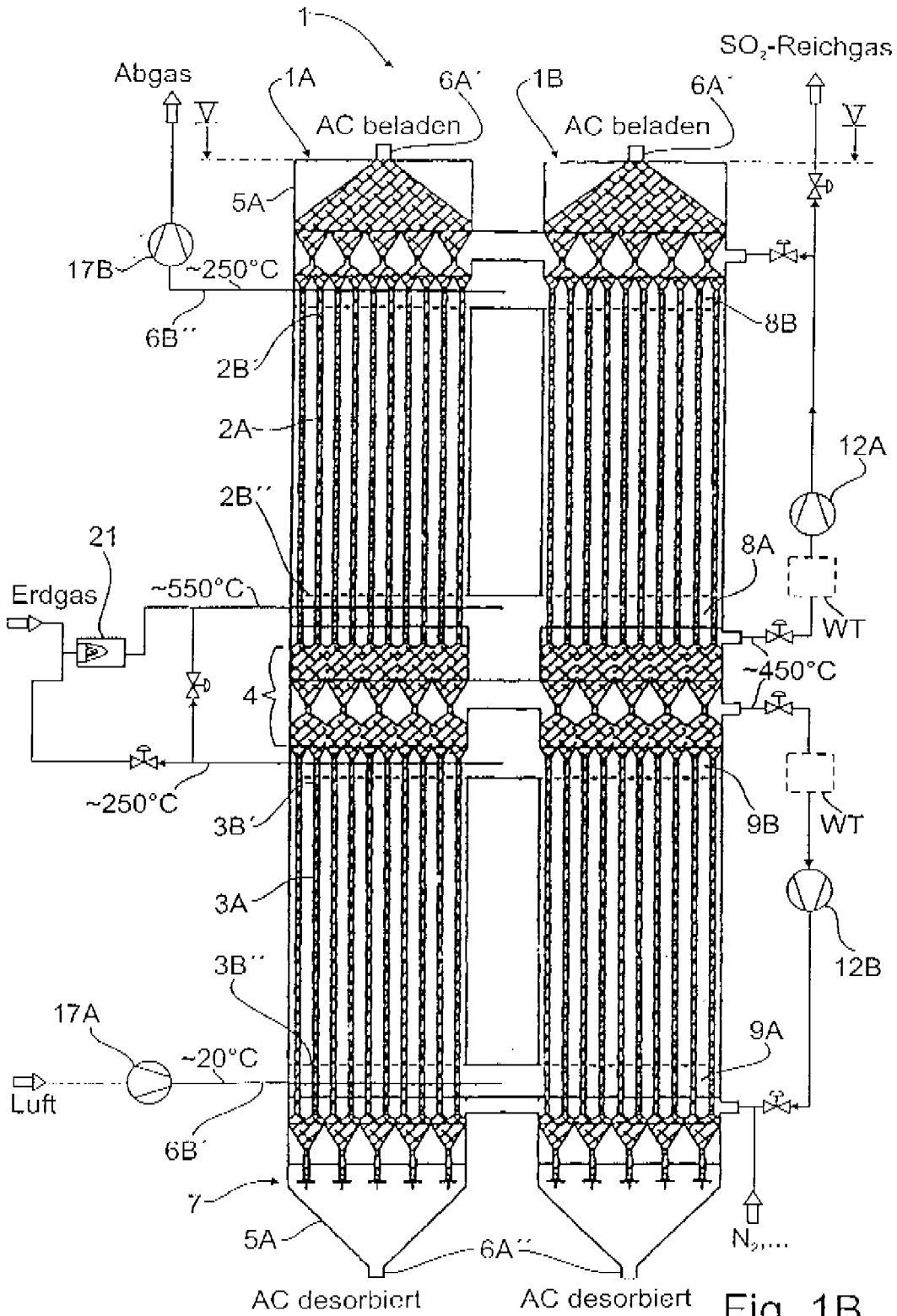


Fig. 1B

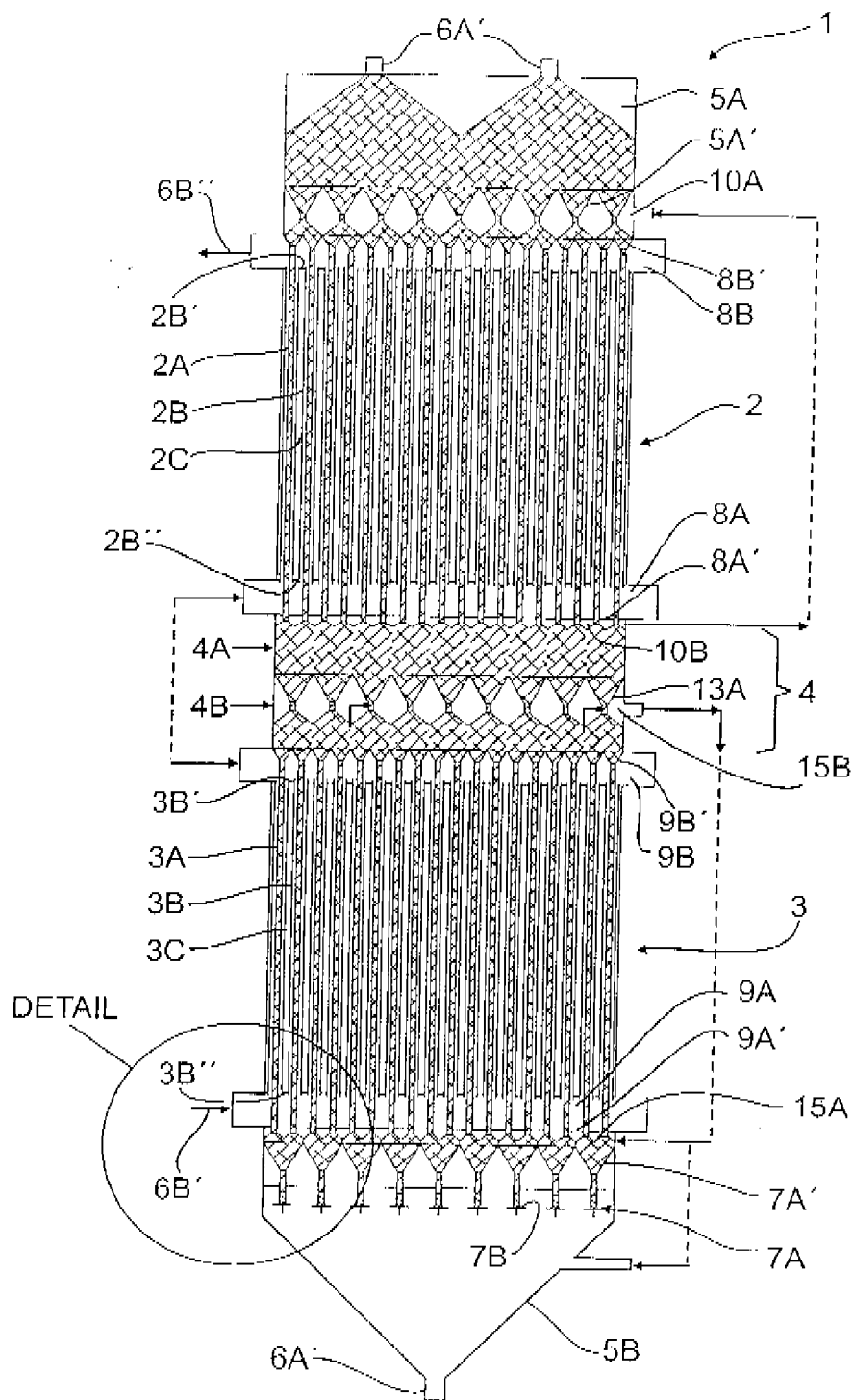
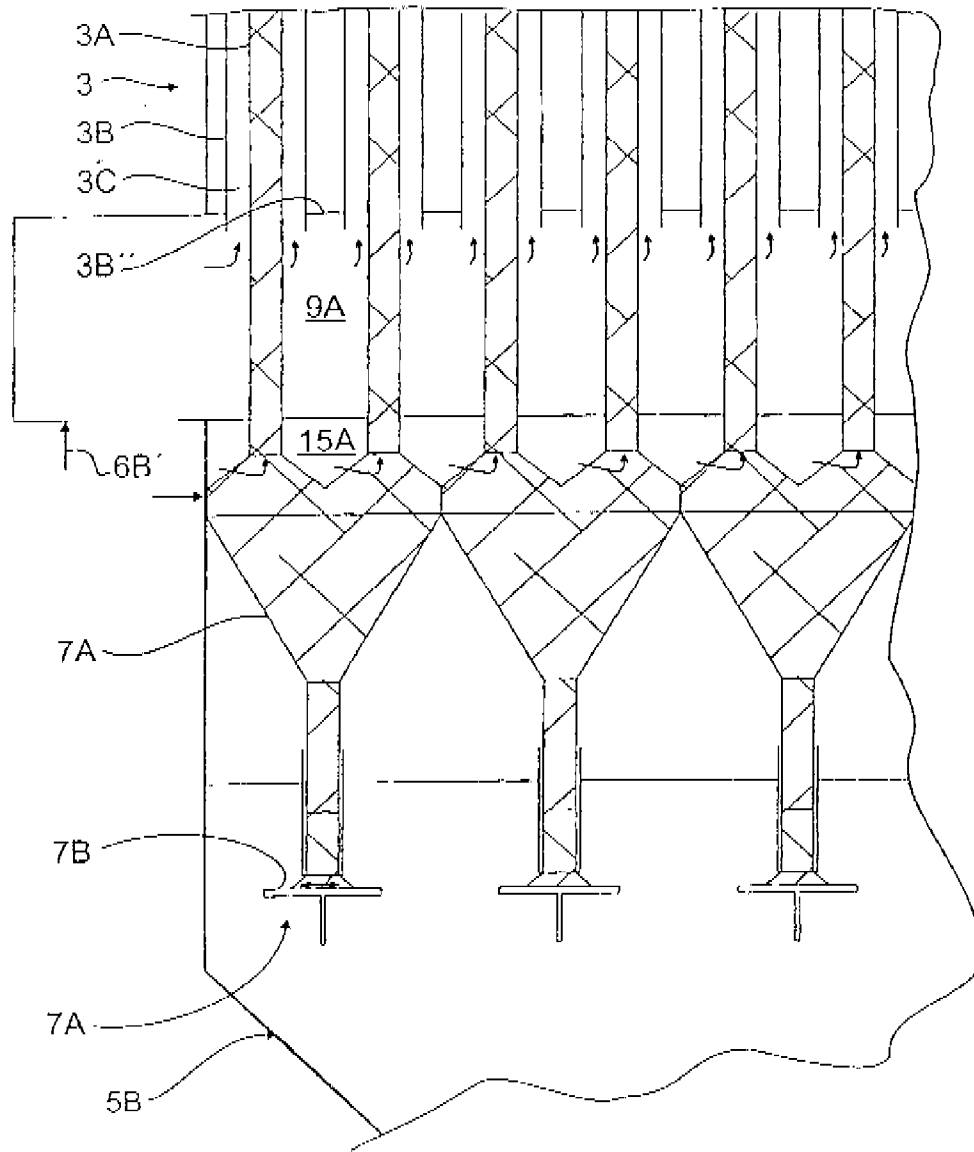


Fig. 2



DETAIL
Fig. 2

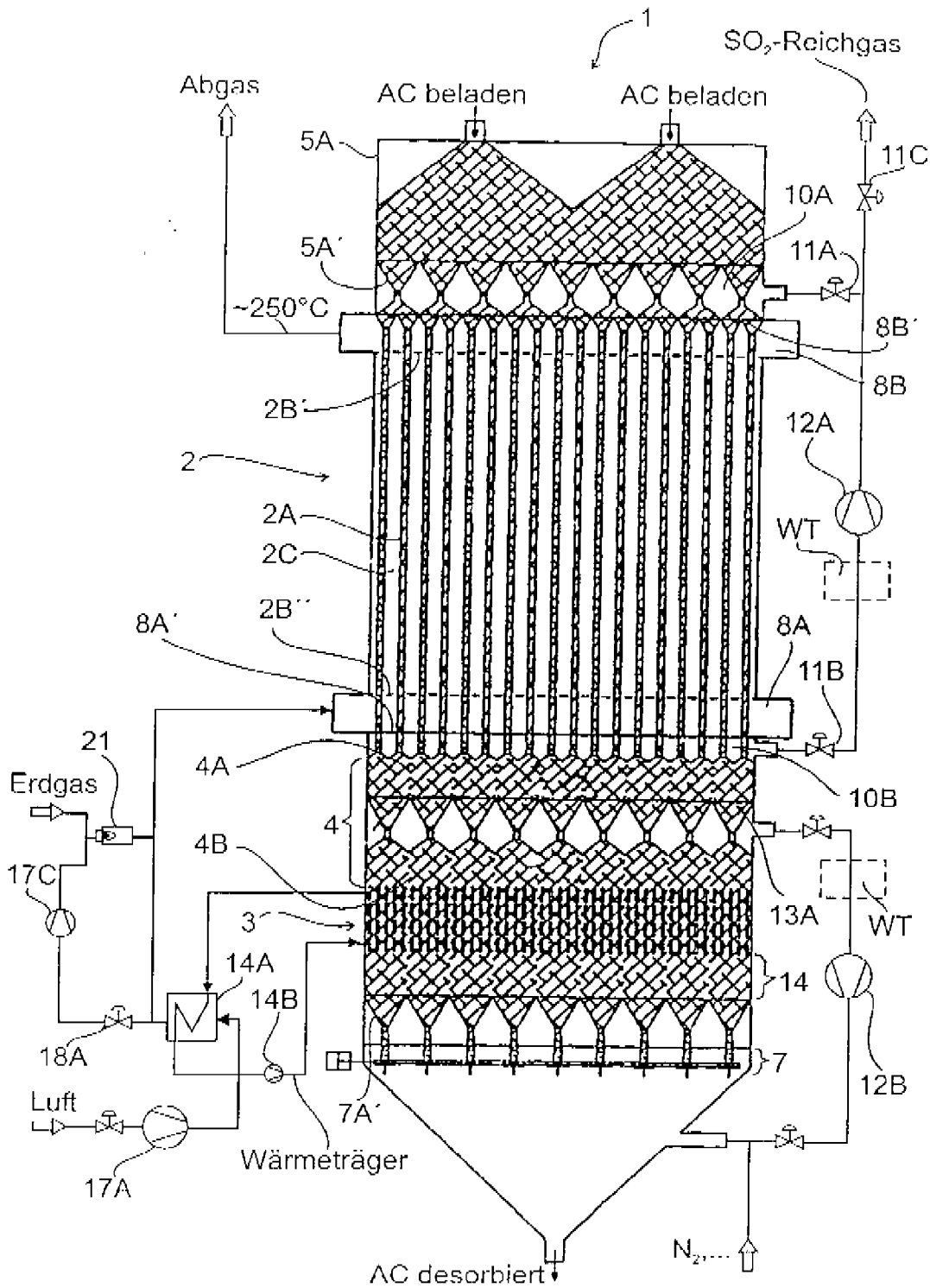


Fig. 3

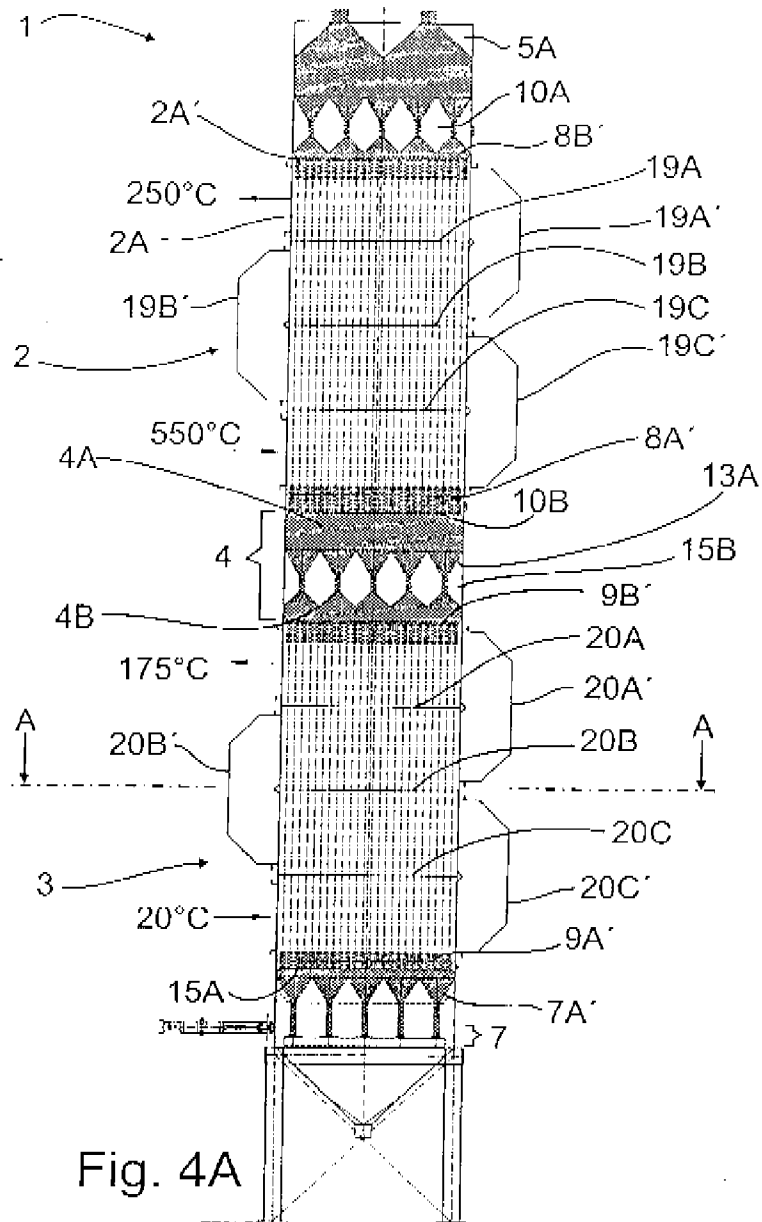


Fig. 4A

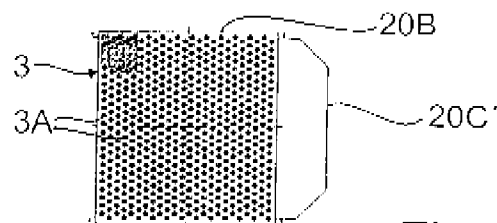


Fig. 4B

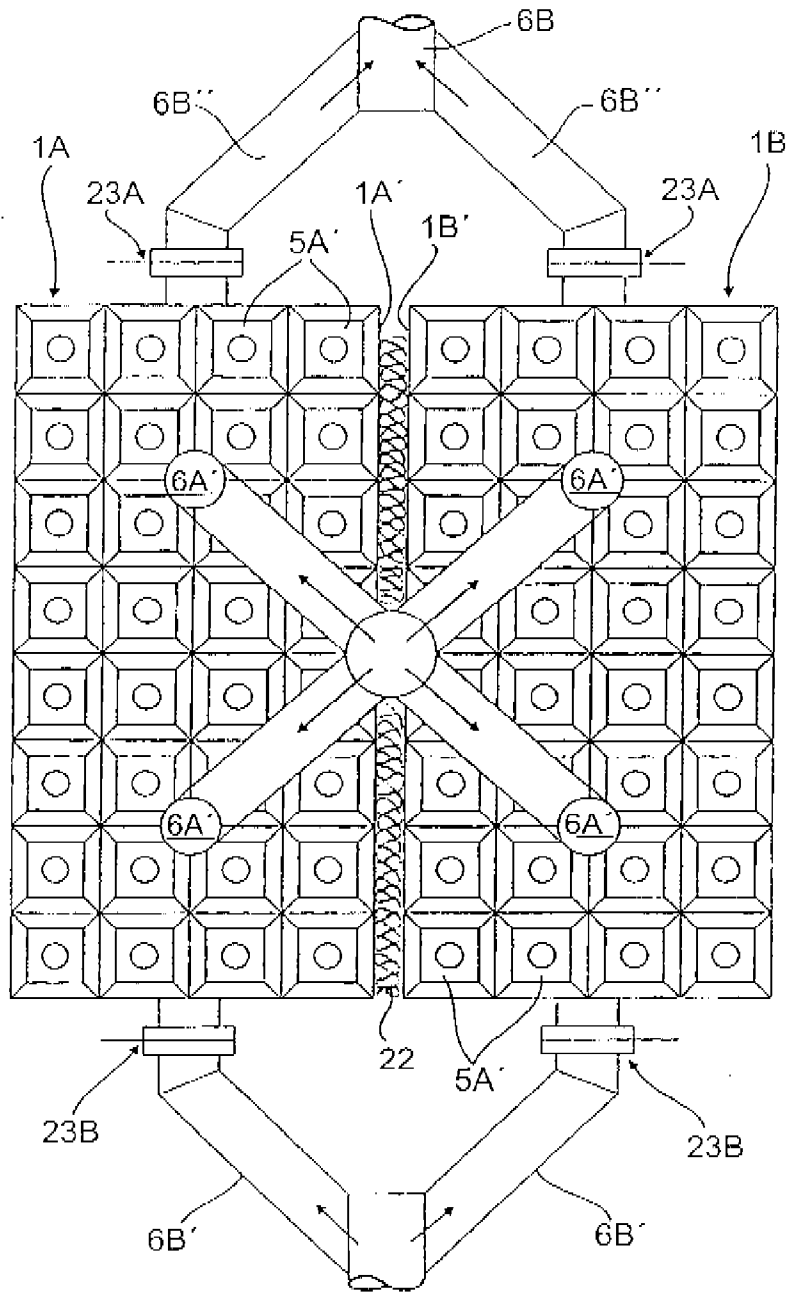


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/003908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J20/34 B01J8/08 B01J8/12 B01D53/04 C01B31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 38 21 579 A1 (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [JP]) 2 March 1989 (1989-03-02) the whole document	1-3,6, 10,12,13
X	EP 0 558 063 A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [JP] SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [DE]) 1 September 1993 (1993-09-01) the whole document	1-3,6, 10,12,13
X	US 2 764 252 A (BERG CLYDE H O) 25 September 1956 (1956-09-25) the whole document	1-3,6, 10,12,13
E,L	WO 2008/071446 A (GROCHOWSKI HORST [DE]) 19 June 2008 (2008-06-19) the whole document	1-3,6, 10,12,13
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - *E* earlier document but published on or after the international filing date
 - *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 - *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 9 Februar 2009	Date of mailing of the international search report 19/02/2009
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kaluza, Nicoleta
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/003908

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,L	WO 2008/071215 A (GROCHOWSKI HORST [DE]) 19 June 2008 (2008-06-19) the whole document -----	1-3,6, 10,12,13
A	RICHTER E ET AL: "Mechanisms and kinetics of SO ₂ adsorption and NO _x reduction on active coke" GAS SEPARATION & PURIFICATION, ELSEVIER, vol. 1, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 35-43, XP002447260 ISSN: 0950-4214 the whole document -----	1-3,6, 10,12,13

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see additional sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 4, 5, 6 (in part), 7-9, 11, 12 (in part), 13 (in part), 14, 15

The application does not meet the requirements of PCT Article 6 because the claims 1-15 are not clear.

The present application contains 15 claims. The claims 4-9 and 11-15 appear to be worded as dependent patent claims.

The expressions "according to the preamble of claim 1" or "according to the preamble of claim 10" are used in all the claims and do not define a relationship to the entire independent claim 1 (or 10). Not all the features of claim 1 (or 10) are included and thus each of the claims 4-9 and 11-15 can be considered independent. The requirement of PCT Article 6 regarding clarity and conciseness of the claims is therefore not fulfilled (there are too many independent claims in the same category).

Due to the specific reference "particularly according to one of the claims...", the claims 4-9 and 11-15 are apparently defined at the same time as dependent claims. The unclear relations of the claims with respect to each other leaves the reader uncertain as to which feature combinations are to be claimed. As a result, the definition of the subject matter of these claims is not clear (PCT Article 6).

The claims do not meet the requirements of PCT Article 6 regarding clarity and conciseness, because they obscure the subject matter for which protection is sought to the experienced reader.

The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration in determining the scope of protection (PCT Guidelines 9.19). The scope of the search was therefore restricted.

The search was carried out on the claims 1-3, 6 (partially dependent on claims 1-3), 10, 12 (partially dependent on claim 10) and 13 (partially dependent on claim 10) which, insofar as comprehensible, appear to contain a reasonable definition of the invention for which protection is sought.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/003908
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 3821579	A1	02-03-1989	JP 1004221 A JP 1632598 C JP 2060368 B	09-01-1989 26-12-1991 17-12-1990
EP 0558063	A	01-09-1993	JP 3438786 B2 JP 5301022 A	18-08-2003 16-11-1993
US 2764252	A	25-09-1956	NONE	
WO 2008071446	A	19-06-2008	WO 2008071215 A1	19-06-2008
WO 2008071215	A	19-06-2008	WO 2008071446 A1	19-06-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/003908

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J20/34 B01J8/08 B01J8/12 B01D53/04 C01B31/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J B01D C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 38 21 579 A1 (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [JP]) 2. März 1989 (1989-03-02) das ganze Dokument	1-3,6, 10,12,13
X	EP 0 558 063 A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [JP] SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES [DE]) 1. September 1993 (1993-09-01) das ganze Dokument	1-3,6, 10,12,13
X	US 2 764 252 A (BERG CLYDE H O) 25. September 1956 (1956-09-25) das ganze Dokument	1-3,6, 10,12,13
E,L	WO 2008/071446 A (GROCHOWSKI HORST [DE]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) das ganze Dokument	1-3,6, 10,12,13
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Februar 2009	19/02/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kaluza, Nicoleta

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/003908

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E,L	WO 2008/071215 A (GROCHOWSKI HORST [DE]) 19. Juni 2008 (2008-06-19) das ganze Dokument	1-3,6, 10,12,13
A	----- RICHTER E ET AL: "Mechanisms and kinetics of SO2 adsorption and NOx reduction on active coke" GAS SEPARATION & PURIFICATION, ELSEVIER, Bd. 1, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 35-43, XP002447260 ISSN: 0950-4214 das ganze Dokument -----	1-3,6, 10,12,13

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 4, 5, 6 (teilweise), 7-9, 11, 12 (teilweise), 13 (teilweise), 14,15

Die Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT, weil die Ansprüche 1-15 nicht klar sind.

Die vorliegende Anmeldung enthält 15 Ansprüche. Die Ansprüche 4-9 und 11-15 scheinen als abhängige Patentansprüche gefaßt.

In allen diesen Ansprüche werden die Formulierungen "nach dem Oberbegriff von Anspruch 1" oder "nach dem Oberbegriff von Anspruch 10" benutzt, welche nicht eine Bezugnahme auf den gesamten unabhängigen Anspruch 1 (oder 10) definieren. Es sind nicht die sämtliche Merkmale des Anspruchs 1 (oder 10) eingeschlossen und daher, kann jeder von der Ansprüche 4-9 und 11-15 als unabhängig betrachtet werden. Daher ist die Forderung des Artikels 6 PCT nach Klarheit und Knappheit der Ansprüche nicht erfüllt (zu viele unabhängige Ansprüche in der gleichen Kategorie).

Aufgrund des spezifischen Verweises "insbesondere nach einem der Ansprüche..", scheinen die Ansprüche 4-9 und 11-15 darüber hinaus zugleich als abhängige Ansprüche definiert zu sein. Die unklaren Beziehungen der Ansprüche zueinander lässt den Leser im Ungewissen, welche Merkmal-Kombinationen beansprucht werden sollen. Dies hat zur Folge, dass die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

Die Ansprüche erfüllen insgesamt nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT hinsichtlich der Klarheit und der Knappheit, da sie den Gegenstand, für den Schutz begehrt wird, vor dem erfahrenen Leser verschleiern.

Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19). Der Umfang der Recherche wurde deshalb eingeschränkt.

Die Recherche wurde auf Ansprüche 1-3, 6 (teilweise abhängig von 1-3), 10, 12 (teilweise abhängig von 10) und 13 (teilweise abhängig von 10) beschränkt, die, soweit verständlich, eine vernünftige Definition der Erfindung, für die Schutz begehrt wird, zu umfassen scheinen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/003908

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3821579	A1	02-03-1989	JP 1004221 A 09-01-1989 JP 1632598 C 26-12-1991 JP 2060368 B 17-12-1990
EP 0558063	A	01-09-1993	JP 3438786 B2 18-08-2003 JP 5301022 A 16-11-1993
US 2764252	A	25-09-1956	KEINE
WO 2008071446	A	19-06-2008	WO 2008071215 A1 19-06-2008
WO 2008071215	A	19-06-2008	WO 2008071446 A1 19-06-2008